

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130846

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 G 61/08

C 0 8 G 61/08

B 6 5 D 75/34

B 6 5 D 75/34

C 0 8 J 5/18

C E Z

C 0 8 J 5/18

C E Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平9-311344

(22) 出願日

平成9年(1997)10月28日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 鈴木 輝彦

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 小関 和之

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 所 雅晴

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

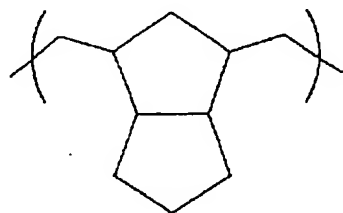
(54) 【発明の名称】 多環式重合体

(57) 【要約】

【課題】 透明性、耐熱性、耐薬品性に優れ、透水性や水蒸気透過性が低いなどの特性に優れるため、各種の成形品を製造するための成形材料およびその原料として、炭化水素環を主鎖中に有する多環式重合体が有用である。本発明の目的は、熔融成形時の成形性が良く、機械強度とのバランスに優れた、多環式重合体を提供することにある。

【解決手段】 式(1)

【化1】



(1)

で表される繰返し単位を70重量%以上含み、 M_w/M_n が2.5以上である多環式重合体により課題が達成される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成6年(1994)1月25日

【公開番号】特開平1-132626
 【公開日】平成1年(1989)5月25日
 【年通号数】公開特許公報1-1327
 【出願番号】特願昭62-288528
 【国際特許分類第5版】

C08G 61/08 NLH 8215-4J
 G02B 1/04 7132-2K
 G11B 7/24 Z 7215-5D

手 続 補 正 書(自発)

平成5年4月23日

特許庁長官 麻生 渡 渡

1. 事件の表示

特願昭62-288528号

2. 発明の名称

光 学 材 料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名 称 (417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代 理 人

〒101
 住 所 東京都千代田区神田駿河台三丁目3番地
 五明館ビル

氏 名 (7875) 井理士 大 井 正 彦
 電 話 3293-2971

5. 補正の対象

明細書の全文

6. 補正の内容

別紙のとおり

(訂正) 明 細 書

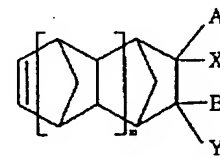
1. 発明の名称

光学材料

2. 特許請求の範囲

1) 下記一般式(1)で表わされる少なくとも1種の化合物の重合体または該化合物と他の共重合性モノマーとを重合させて得られる重合体を、水素添加して得られる水素化重合体からなることを特徴とする光学材料。

一般式(1)



(式中AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基、Xは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基、Yは $-(CH_2)_mCOOR'$ または $-(CH_2)_mCOOR'$ を示し、mは0または1である。な

お、 R' は炭素数1~20の炭化水素基、 n は0または1~10の整数を示す。]

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ビデオディスク、コンパクトディスク、追記可能な光ディスク、記録・消去・再生可能な光ディスク、プラスチックレンズなどの材料として好適に使用される光学材料に関するものである。

(従来の技術)

近年において、透明性樹脂は、自動車部品、照明機器、電気部品、雑貨など通常の透明性が要求される成形材料として使用される以外に、光学的性質を重要視する光学材料として応用されてきている。そして光学材料としては、単なる透明性のみならず、これまで以上に従来の透明性樹脂では満足し得ない高度の機能が要求されている。

例えば、光学材料としての光ディスクの基板材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリシクロヘキシルメタ

クリレート樹脂は、レーザー光による情報再生時にエラーが多くなり、また吸湿性の大きいポリメチルメタクリレート樹脂は、吸湿によって変形が生ずるために情報再生時にエラーが多くなると共に、吸湿による記録膜の変質が生ずるおそれ大きい。またポリシクロヘキシルメタクリレート樹脂は、ガラス転移点が低いため耐熱性が劣るという問題点があり、メチルメタクリレートとの共重合体は吸湿性が大きく、一方スチレンとの共重合体は複屈折性が増大して光学的性質が劣ったものとなる。

また、チーグラー・ナッター系触媒から得られるノルボルネン系炭化水素(共)重合体やメタセシス開環重合によるテトラシクロドデセン系炭化水素化合物の単独、またはノルボルネン系炭化水素(共)重合体を水素添加して得られる重合体は、複屈折性、吸湿性および耐熱性の点においては改善されているものの、接着に關与する極性基をもたないため、記録層に対する接着性が劣るという欠点を有している。

リレート樹脂、アルキルメタクリレートとメチルメタクリレート、スチレンまたは他の単量体との共重合体樹脂、嵩高いエステル基を有するメタクリル酸エステルを含む重合体、チーグラー・ナッター触媒によるエチレンとノルボルネン系炭化水素化合物による共重合体(特開昭61-292601号公報)やメタセシス触媒によるテトラシクロドデセン系炭化水素化合物の単独、またはノルボルネン系炭化水素化合物による開環(共)重合体を水素添加して得られる重合体(特開昭60-26024号公報)、あるいは極性置換基を有するノルボルネン誘導体の開環重合体または開環共重合体からなる光学材料(特開昭62-19801号公報、特開昭62-19802号公報)が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上述の光学材料は、特に光ディスクの基板材料として要求される低複屈折性、低吸湿性、機械的強度、記録層に対する接着性のすべてを満足するものではない。

例えば、複屈折性が大きいポリスチレン樹脂や

また、極性基を有するノルボルネン誘導体の開環(共)重合体からなる光学材料は、極性基の存在により記録層との接着性は改善されるものの、ガラス転移温度を高くするような極性置換基を選択すれば、飽和吸水率が高くなり、一方、飽和吸水率を低くするような極性置換基を選択すれば、ガラス転移温度が低くなってしまいうため、高いガラス転移温度と低吸水性の両者を共に満足することが困難であった。

さらに、ポリマーの構造に不飽和二重結合を含むため、長期の耐久性が懸念される問題を有している。

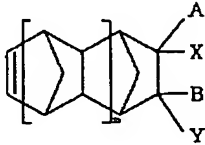
以上のように、従来、十分な光学的性質、低吸湿性、耐熱性および記録層に対する優れた接着性(耐久性)を有する光学材料としては、好適なものとは殆ど得られていないのが現状である。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、優れた光学的性質、低吸湿性、および耐熱性を有する光学材料を提供することを目的とする。

本発明の光学材料は、下記一般式(I)で表わされる少なくとも1種の化合物の重合体、または該化合物と他の共重合性モノマーとを重合させて得られる重合体を、水素添加して得られる水素化重合体からなることを特徴とする。

一般式(I)



〔式中AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、Xは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、Yは $-(CH_2)_nCOOR^1$ または $-(CH_2)_nOCOR^1$ を示し、mは0または1である。なお、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基、nは0または1～10の整数を示す。〕

上記一般式(I)において、mの値が1であるテトラシクロデセン誘導体の具体例としては、

8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.

ロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシn-プロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシn-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ sec-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシt-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシブチル-9-フェニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシシクロヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシエチルテトラシクロ [4.4.0.

1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシn-プロピルテトラシクロ [4.

4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ [4.

4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシn-ブチルテトラシクロ [4.4.

0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシイソブチルテトラシクロ [4.4.

0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシ sec-ブチルテトラシクロ [4.

4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシt-ブチルテトラシクロ [4.4.

0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシフェニルテトラシクロ [4.4.0.

1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシシクロヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシシクロヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシメンチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシメンチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシボルニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシボルニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシイソボルニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシイソボルニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-カルボキシアダマンチルトetraシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシアダマンチルトetraシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-カルボキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプチルトetraシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプチルトetraシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-カルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,4}] - 8-デシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

6.1.1^{2,5}.0^{2,7}.0^{8,11}] - 4-ヘキサデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-アセトキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

などが挙げられる。

上記一般式(I)において、mの値が0であるビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの具体例としては、

5-カルボキシメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシエチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシn-プロピルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシイソプロピルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシn-ブチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシイソブチルビシクロ [2.2.1]

8-メチル-8-カルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,4}] - 8-デシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-カルボキシペンタシクロ [6.5.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{8,11}] - 4-ペンタデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシペンタシクロ [6.5.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{8,11}] - 4-ペンタデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-カルボキシトリシクロ [6.2.1.0^{2,7}] - 9-ウンデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシトリシクロ [6.2.1.0^{2,7}] - 9-ウンデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-カルボキシペンタシクロ [6.6.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{8,11}] - 4-ヘキサデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシペンタシクロ [6.6.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{8,11}] - 4-ヘキサデシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

- 2-ヘプテン、

5-カルボキシ sec-ブチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシ t-ブチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシフェニルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシブチル-8-フェニルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5,6-ジカルボキシメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-カルボキシ-(4'-t-ブチルシクロヘキシル)ビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシ-(4'-t-ブチル

シクロヘキシル) ビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシメンチルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - メチル - 5 - カルボキシメンチルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシボルニルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - メチル - 5 - カルボキシボルニルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシイソボルニルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシアダマンチルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - メチル - 5 - カルボキシアダマンチルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブチルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - メチル - 5 - カルボキシビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブチルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブ

テン、

5 - メチル - 5 - カルボキシトリシクロ [6.2.1.0^{1,7}] - 9 - ウンデシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシペンタシクロ [6.6.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{3,14}] - 4 - ヘキサデシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - メチル - 5 - カルボキシペンタシクロ [6.6.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{3,14}] - 4 - ヘキサデシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - アセトキシビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン

などが挙げられる。

上記の一般式 (1) で表わされる化合物において、極性置換基としては、得られる重合体が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有することとなる点で、式 $(-CH_2)_n \cdot COOR^1$ で表わされるカルボン酸エステル基が好ましい。

また、カルボン酸エステル基はテトラシクロドデセン誘導体またはビシクロドデセン誘導体 1 分

ブテン、

5 - カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3 - ドデシルビシクロ [2.2.1] -

2 - ヘブテン、

5 - メチル - 5 - カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3 - ドデシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,4}] - 8 - デシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - メチル - 5 - カルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,4}] - 8 - デシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシペンタシクロ [6.5.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{3,13}] - 4 - ペンタデシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - メチル - 5 - カルボキシペンタシクロ [6.5.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{3,13}] - 4 - ペンタデシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブテン、

5 - カルボキシトリシクロ [6.2.1.0^{2,4}] - 9 - ウンデシルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘブ

子当たり 1 個であることが、得られる重合体の吸湿性が低くなる点で好ましい。

また、式 $(-CH_2)_n \cdot COOR^1$ で示されるカルボン酸エステル基のうち、n の値が小さいものほど、得られる重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましい。さらに、通常、式 $(-CH_2)_n \cdot COOR^1$ においては n = 0 であることが、モノマーを合成する上で、また、得られる重合体に良好な特性が得られる上で好ましい。R¹ は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であるが、炭素数が多くなるほど重合体の吸湿性が小さくなるので好ましい。しかし、得られる重合体のガラス転移温度とのバランスの点から、炭素数 1 ~ 4 の環状炭化水素基、または炭素数 5 以上の (多) 環状炭化水素基が好ましい。

さらに、カルボン酸エステル基が結合した炭素原子に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基が置換されているものが、得られる重合体のガラス転移温度を低下させずに吸湿性を低下させるので好ましく、特にメチル基が置換されたものは、原料単量体を合成するのが容易な点で好ましい。

上記の一般式(1)で表わされる少なくとも1種の化合物の重合体を水素添加して得られる水素化重合体または該誘導体と他の共重合性モノマーとの共重合体を水素添加して得られる水素化重合体により、本発明の光学材料が構成される。共重合体とされる場合において、当該共重合体に含有される一般式(1)の単量体の割合は、5モル%以上好ましくは20モル%以上である。そして共重合体とする場合における共重合性単量体としては、メタセシス触媒によって開環重合し得る単量体および重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を有する一部重合された低分子量の重合体を挙げることができる。

また、上記一般式(1)においてmが1であるテトラシクロドデセン誘導体は、ガラス転移点の高い重合体得られる点でm=0のものより好ましく、環状オレフィン化合物と開環共重合して共重合体を形成することも可能である。斯かる環状オレフィン化合物の具体例としては、シクロペンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエ

ン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどのシクロオレフィン、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]-8-デセン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]-3-デセン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,4}]-9-ウンデセン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,4}]-4-ウンデセン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,4}.0^{3,7}.0^{8,13}]-4-ペンタデセン、ペンタシクロ[6.6.1.1^{2,4}.0^{3,7}.0^{8,14}]-4-ヘキサデセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,4}.0^{3,7}.0^{8,13}]-11-ペンタデセン、ジシクロペンタジエン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,4}.0^{3,7}.0^{8,13}]-ペンタデカ-4,11-ジエンなどのポリシクロアルケン類を挙げることができる。

上記のポリシクロアルケンは、共重合体の吸湿性を低下させ、かつ共重合体のガラス転移温度をコントロールするのに有用である。従って、テトラシクロドデセンの単独またはビシクロヘプテンとの共重合体のガラス転移温度が高くて熱分解温度に近く、あるいはそれ以上である場合には、シク

ロオレフィンと共重合させることにより、ガラス転移温度を、実際に成形を容易になし得る温度にまで低下させることができる。

また、得られる重合体のガラス転移温度が低くて100℃以下の場合には、ポリシクロアルケンを共重合させることによって、重合体の吸湿性を低くし、またガラス転移温度を上げることができる。

また、一般式(1)で表わされる化合物は、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン非共役ジエン共重合ゴム、ポリノルボルネン、ポリペンタナマーなどの重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を含んだ不飽和炭化水素系ポリマーと共重合することもできる。

上記のようにして得られる(共)重合体は飽和吸水率が1.8%以下、ガラス転移温度が100℃以上のものが好ましい。飽和吸水率は1.2%以下であることがより好ましく、0.8%以下が最も好ましい。ガラス転移温度は120℃以上のものがより好ましい。

開環(共)重合体を製造する際に用いられるメタセシス触媒とは、通常(a)W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b)デミングの周期律表I A、II A、II B、III A、IV AあるいはIV B族元素の化合物で少なくとも1つの元素-炭素結合あるいは元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒であるが、触媒活性を高める添加剤を加えたものであってもよい。

(a)成分として適当なW、MoあるいはReの化合物は、これらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体、およびその誘導体、あるいはこれらの組合せであるが、WおよびMoの化合物、特にこれらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物およびアルコキシハロゲン化物が重合活性、実用性の点から好ましい。また反応によって上記の化合物を生成する2種以上の化合物の混合物であってもよい。

これらの化合物は適当な錯化剤例えば $P(C_2H_5)_3$ 、 C_6H_5N などによって錯化されていてもよい。

具体的な例としては WCl_6 、 WCl_5 、 WCl_4 、 WBr_6 、 WBr_5 、 WBr_4 、 $MoCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $ReCl_5$ 、 $WOCl_4$ 、 $MoOCl_3$ 、 $ReOCl_3$ 、 $ReOBr_3$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $WCl_5(OC_2H_5)_2$ 、 $Mo(OC_2H_5)_2Cl_3$ 、 $Mo(OC_2H_5)_3$ 、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $W(OCOR)_6$ 、 $W(OC_2H_5)_2Cl_3$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $ReOBr_3 \cdot P(C_2H_5)_3$ 、 $WCl_6 \cdot P(C_2H_5)_3$ 、 $WCl_6 \cdot C_6H_5N$ 、 $W(CO)_6 \cdot P(C_2H_5)_3$ 、 $W(CO)_6 \cdot (CH_3CN)_2$ などが挙げられる。また上記のうち特に好ましい化合物として $MoCl_5$ 、 $Mo(OC_2H_5)_2Cl_3$ 、 WCl_5 、 $W(OC_2H_5)_2Cl_3$ などが挙げられる。

(b)成分として適当な化合物は周期律表のⅠA、ⅡA、ⅡB、ⅢA、ⅣAまたはⅣB族元素の化合物であって少なくとも一つの元素-炭素接合を有するものあるいはこれらの水素化物である。具体的な例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $n-C_4H_9Na$ 、 C_3H_7Na 、 CH_3MgI 、 C_2H_5MgBr 、 CH_3MgBr 、 $n-C_4H_9MgCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $t-C_4H_9MgCl$ 、 $CH_2=CHCH_2MgCl$ 、

(b)が 1 : 1 ~ 1 : 20、好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 10 の範囲で用いられる。

上記の(a)および(b)の二成分から調製された触媒は、通常本発明の光学材料を得るための重合反応において高い活性を有するが、望まれる場合には更に次に挙げるような(c)成分(活性化剤)を添加することによって、一層高活性な触媒を得ることができる。

(c)成分としては各種の化合物を使用することができるが、特に好適に使用される化合物には次のものが含まれる。

- (1)単体ホウ素、 BF_3 、 BCl_3 、 $B(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $(C_2H_5O)_2$ 、 BF_3 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 などのホウ素の非有機金属化合物、 $Si(OC_2H_5)_4$ などのケイ素の非有機金属化合物、
- (2)アルコール類、ヒドロパーオキシド類およびパーオキシド類、
- (3)水、
- (4)酸素、
- (5)アルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合

$(C_2H_5)_2Zn$ 、 $(C_2H_5)_2Cd$ 、 $CaZn(C_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3B$ 、 $(C_2H_5)_3B$ 、 $(n-C_4H_9)_3B$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $(CH_3)_2Al_2Cl_2$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $LiAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2Al-O(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(iso-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al$ 、 $(C_2H_5)_2Al_2Cl_2$ 、 $(CH_3)_2Ga$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn$ 、 $(C_2H_5)_2SiH$ 、 $(n-C_4H_9)_2Al$ 、 $(n-C_4H_9)_2Al$ 、 LiH 、 NaH 、 B_2H_6 、 $NaBH_4$ 、 AlH_3 、 $LiAlH_4$ 、 BiH_3 および TiH_4 などが挙げられる。また反応によってこれらの化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いることもできる。

特に好ましいものの例としては、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $(CH_3)_2Al_2Cl_2$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_2Al_2Cl_2$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $(C_2H_5)_2Al$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al$ 、 $(iso-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2Al$ 、 $(C_2H_5)_2Al$ 、 $(C_2H_5)_2Al$ などを挙げるができる。

(a)成分と(b)成分の量的関係は金属原子比で(a) :

物およびその重合物、

- (6)エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタンなどの環状エーテル類、
 - (7) N,N -ジエチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アニリン、モルホリン、ピペリジンなどのアミン類およびアゾベンゼンなどのアゾ化合物、
 - (8) N -ニトロソジメチルアミン、 N -ニトロソジフェニルアミンなどの N -ニトロソ化合物、
 - (9)トリクロルメラミン、 N -クロルサクシノイミド、フェニルスルフェニルクロリドなどの $S-Cl$ または $N-Cl$ 基を含む化合物
- などが含まれる。

また、(a)成分と(b)成分の量的関係は、添加する(c)成分の種類によってきわめて多様に変化するため一律に規定することはできないが、多くの場合(c)/(a) (モル比)が 0.005~10、好ましくは 0.05~1.0 の範囲で用いられる。

得られる開環(共)重合体の分子量は、触媒の種類および濃度、重合温度、溶媒の種類および量

並びに単量体濃度などの反応条件を変えることによって調節することが可能であるが、より好ましくは、 α -オレフィン類、 α, ω -ジオレフィン類、またはアセチレン類などの分子内に少なくとも1つの炭素間二重結合または炭素間三重結合を有する化合物あるいは塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシランなどの極性アリル化合物の適当量を反応系に添加することにより調節される。

重合反応において用いられる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族化合物、クロルブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロルエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロルベンゼンなどのハロゲン化アルカン、アリールなどの化合物、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの飽和カルボン酸エステ

3~150気圧の水素ガス雰囲気下において、0~180℃、好ましくは20~150℃で行なうことができる。

このように水素添加することにより、得られる水素化（共）重合体は優れた熱安定性を有するものとなり、その結果、成形加工時や製品としての使用時の加熱によってその特性が劣化することがない。水素添加率は、通常、50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%である。水素添加率が50%未満の場合には、熱安定性の改良効果が小さい。

本発明の光学材料は、公知の酸化防止剤、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、フェニル- β -ナフチルアミン、あるいは紫外線吸収剤、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2'-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することがで

る類およびエーテル類などが挙げられる。

メタセシス開環重合で得られる重合体の水素添加反応は通常の方法によって行なわれる。この水素添加反応において使用される触媒は、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができる。

例えば、不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。

また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウムなどのロジウム触媒などを挙げることができる。

水素添加反応は、常圧~300気圧、好ましくは

きる。また加工性を向上させるために滑剤などの従来樹脂加工において用いられている添加剤を添加することもできる。

本発明の光学材料は、種々の公知の成形手段を適用して光学製品とすることができる。すなわち、射出成形法、圧縮成形法、押出し成形法などを利用することができる。

本発明による光学材料には、その表面に、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの方法により、無機化合物、シランカップリング剤などの有機シリコン化合物、アクリル系モノマー、ビニルモノマー、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂などをハードコートすることにより、耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性、透湿性などを向上させることができる。

本発明の光学材料の用途は特に制限されるものではなく、広い範囲にわたって使用することができる。例えば、一般カメラ用レンズ、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡用レンズ、レーザービーム用レ

レンズなどのレンズ、光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスクなどの光ディスクに特に好適に使用することができる。

〔効果〕

本発明の光学材料は、一般式(1)で表わされる化合物の重合体または共重合体の水素添加物よりなるものであるため、優れた光学的特性すなわち高い透明性と低複屈折性を有すると共に優れた耐熱性および大きな機械的強度を有し、しかも十分な耐湿性を有し、さらに良好な成形性を有する。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明がこれらに限定されるものではない。

実施例 1

窒素雰囲気下において、窒素置換した反応容器内に、構造式(1)で示されるモノマー 8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン50gと、1,2-ジクロロエタン200 mlと、分子量調節剤である1-ヘキセン0.38

モノマーとして構造式(2)で示される8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン50gを用いたほかは実施例1と同様にして、固有粘度(η_{inh}) 0.56 dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度 0.5g/dl)のポリマーを得、これに実施例1と同様にして水素添加反応を行って水素化重合体を得た。

この水素化重合体を実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。

試験結果を第1表に示す。

実施例 3

モノマーとして構造式(2)で示される8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 42.5 gと、構造式(3)で示される5-メチル-5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン 7.5gとを用い、実施例1と同様に開環重合を行って固有粘度(η_{inh}) 0.73dl/gのポリマーを得た。

このポリマー50gをテトラヒドロフラン1000ml

gと、触媒であるWCl₆の濃度 0.05 M/lのクロロベンゼン溶液の9.16mlと、パラアルデヒドの濃度 0.1M/lの1,2-ジクロロエタン溶液の6.87 mlと、トリイソブチルアルミニウムの濃度 0.5M/lのトルエン溶液の3.7 mlとを加え、60℃で10時間反応させ、固有粘度(η_{inh}) 0.78dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度 0.5g/dl)のポリマー-45gを得た。

このポリマー20gを400 mlのトルエンに溶解し、ナフテン酸ニッケル(ニッケル濃度5%) 25gとトリエチルアルミニウムの濃度 1 M/lのトルエン溶液64mlを加え、水素ガス圧を50Kg/cm²仕込んで60℃で15時間水素添加反応させた。

得られた水素化重合体を塩酸酸性の大過剰量のメタノール中に注ぎ、触媒を分解除去して水素化重合体を回収し、さらに乾燥した。

得られたポリマーを 300℃でプレス成形して試験片を作製し、この試験片について、諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

実施例 2

に溶解し、Rh 濃度が2%のRh/C触媒1.0 gを用い、水素ガス圧 140Kg/cm²、温度120℃で7時間反応させ、水添率70%の水素化重合体を得た。触媒を濾別し、水素化重合体を凝固させて回収し、実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

実施例 4

モノマーとして構造式(2)で示される8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 40 gと、構造式(4)で示されるシクロペンテン40gとを用い、同様に開環重合を行って固有粘度(η_{inh}) 0.74dl/gのポリマーを得た。

このポリマーについて実施例3と同様にして水素添加を行い、水添率70%の水素化重合体を調製し、実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

実施例 5

モノマーとして構造式(5)で示される8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン50gを用いた他は実施例1と同様にして、固有粘度(η_{inh})0.50 dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl)のポリマーを得、これに実施例1と同様にして水素添加反応を行って水素化重合体を得た。

この水素化重合体を実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様の諸特性を測定した。

その試験結果を第1表に示す。

実施例6

モノマーとして構造式(6)で示される8-アセトキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン50gを用いた他は実施例1と同様にして、固有粘度(η_{inh})0.49dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl)のポリマーを得、これに実施例1と同様にして水素添加反応を行って水素化重合体を得た。

この水素化重合体を実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様の諸特性を測定した。

30℃、濃度0.5g/dl)のポリマーを得た。

このポリマーを実施例1と同様の条件で水素添加し、水添率96%の重合体を調製し、実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

実施例9

モノマーとして、構造式(8)で示される5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン20g、構造式(9)で示されるテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン30gとを用い、実施例1と同様に開環重合を行って固有粘度(η_{inh})0.74 dl/gのポリマーを得た。このポリマー30gを用い、Rh濃度が2%のRh/C触媒1.0gに替えて、Pd濃度が5%のPd/カーボン触媒6gを用いた以外は、実施例3に従って水素化反応を行い、水添率97%の水素化重合体を得た。この水素化重合体を実施例3と同様に成形加工して試験片を作製し、同様の諸特性を測定した。結果を第1表に示す。

比較例1

試験結果を第1表に示す。

実施例7

モノマーとして構造式(7)で示される8-メトキシカルボニル-9-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン50gを用いた他は実施例1と同様にして、固有粘度(η_{inh})0.49 dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl)のポリマーを得、これに実施例1と同様にして水素添加反応を行って水素化重合体を得た。

この水素化重合体を実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様の諸特性を測定した。

試験結果を第1表に示す。

実施例8

構造式(3)で示される5-メチル-5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンをモノマーとして用い、実施例1で用いた六塩化タングステントリイソブチルアルミニウム-パラアルデヒド触媒および分子量調整剤として1-ヘキセンを用いて実施例1と同様にして固有粘度(η_{inh})が0.70dl/g(クロロホルム中、

構造式(10)で示される5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンをモノマーとして用い、実施例1で用いた六塩化タングステントリイソブチルアルミニウム-パラアルデヒド触媒および分子量調整剤として1-ヘキセンを用いて実施例1と同様にして固有粘度(η_{inh})0.56 dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl)のポリマーを得た。これを水素添加反応を行わずに実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

比較例2

モノマーとして極性置換基を有しない構造式(11)で示される8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンを、三塩化ルテニウム水和物触媒を用い、n-ブタノール溶媒中で反応させて開環重合物を合成し、実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

比較例3

比較例2で合成した重合体をテトラヒドロフラン溶媒中において、Pd濃度が2%のPd/ケイソウ土触媒で水素ガス圧 50Kg/cm²の条件で、水素化重合体を得た。水添率は90%であった。触媒を濾別し、重合体を凝固させて回収した。実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様に諸特性を測定した。試験結果を第1表に示す。

比較例4

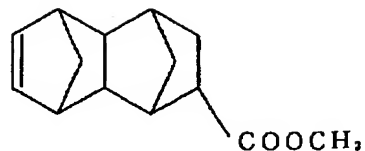
モノマーとして構造式(12)で示される3-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプテン-1の50gを用いた他は実施例1と同様にして、固有粘度(η_{inh})0.55dl/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl)のポリマーを得、これに実施例1と同様にして水素添加反応を行って水素化重合体を得た。

この水素化重合体を実施例1と同様に成形加工して試験片を作製し、同様の諸特性を測定した。

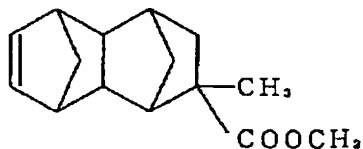
試験結果を第1表に示す。

以上において使用したモノマーの構造式は、次のとおりである。

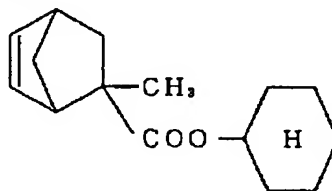
構造式(1)



構造式(2)



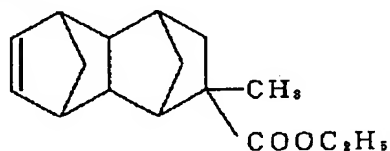
構造式(3)



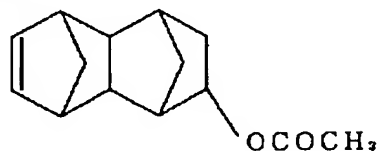
構造式(4)



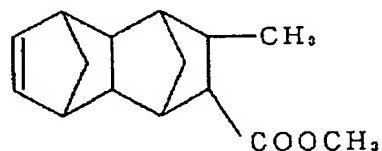
構造式(5)



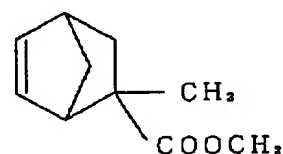
構造式(6)



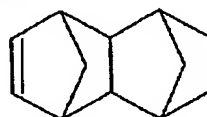
構造式(7)



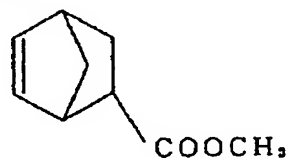
構造式(8)



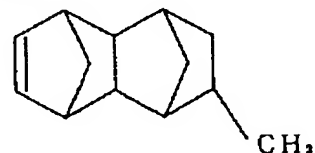
構造式(9)



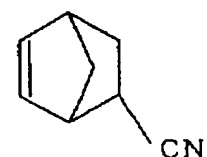
構造式(10)



構造式(11)



構造式(12)



なお、試験片の諸特性の測定方法は次のとおりである。

ガラス転移温度

差示熱量計(DSC)により、窒素雰囲気下において10℃/分の昇温速度で測定した。

飽和吸水率

試料を水中に浸して試料に水を吸収させ、平衡状態に到達した後の試料の重量 w_2 を測定し、その後、この試料を乾燥した窒素気流下で200℃に加熱し、これによって放出された水分量 w_1 をコールフィッシャー法によって定量し、次式によって飽和吸水率を算出した。

$$\text{飽和吸水率} = \frac{w_2}{w_1 - w_2} \times 100 (\%)$$

複屈折値

エリブソメーターによって測定した。

水素添加率

$^1\text{H-NMR}$ を用い、試験片重合体のオレフィン性プロトンの消失割合を測定した。

光劣化性

* 厚さ1mmの試験片をフェードメーターによりカーボンアーク燈の光を100時間照射した後の試験片の着色状態を調べた。

接着性

樹脂基板上にアルミニウムを蒸着し、1mm×1mmの基盤目100個をカッターで刻み、セロテープ剝離試験を行って接着性を評価した。すなわち剝離されたます目の数が10以下のものを「○」とし、11以上のものを「×」とした。

第1表から明らかなように、本発明に係る水素化(共)重合体によれば、優れた光学的性質、低吸湿性、耐熱性および耐光性を有する光学材料を提供することができる。

*

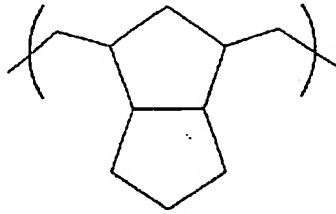
第 1 表

実施例	水素添加率	ガラス転移温度(℃)	飽和吸水率(%)	光線透過率(%)	複屈折(nm)	光劣化	接着性
実施例 1	80	172	0.50	88	20以下	なし	○
実施例 2	80	188	0.35	90	20以下	なし	○
実施例 3	70	154	0.32	90	20以下	なし	○
実施例 4	70	146	0.30	89	20以下	なし	○
実施例 5	90	140	0.40	91	20以下	なし	○
実施例 6	92	165	0.40	91	20以下	なし	○
実施例 7	91	163	0.40	91	20以下	なし	○
実施例 8	96	90	0.27	90	20以下	なし	○
実施例 9	97	125	0.15	90	20以下	なし	○
比較例 1	0	78	1.95	88	20以下	黄変	○
比較例 2	0	205	0.15	90	20以下	黄変	×
比較例 3	90	185	0.15	90	20以下	なし	×
比較例 4	88	113	1.80	88	20以下	なし	○

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)

【化1】



(1)

で表される繰返し単位を70重量%以上含み、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.5以上である多環式重合体。

【請求項2】 請求項1記載の多環式重合体を含んでなる成形材料。

【請求項3】 請求項2記載の成形材料を成形してなるシート。

【請求項4】 請求項3記載のシートをさらに加工してなるプレスルーパッケージ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は各種の成形材料として有用な多環式重合体に関する。さらに、本発明はそのような多環式重合体を含んでなる成形材料および該成形材料を成形してなるシートおよびプレスルーパッケージに関する。

【0002】

【従来の技術】ノルボルネン系単量体(分子内にノルボルネン環を持った化合物)をメタセシス開環重合した開環重合体の水素添加物(ノルボルネン系開環重合体水素添加物という)は、炭化水素環を主鎖中に有し、透明性、耐熱性、耐薬品性に優れ、透水性や水蒸気透過性が低いなどの特性に優れるため、各種の成形品を製造するための成形材料およびその原料として有用である。特に、特開平6-278706号公報や特開平8-41178号公報に開示されるように、ジシクロペンタジエンを多く含む単量体のメタセシス開環重合体の水素添加物は、式(1)の繰返し構造単位を多く含み、ノルボルネン系開環重合体の水素添加物の中でも特に優れた低透水性、低水蒸気透過性を有するため例えばプレスルーパッケージなどの特に水分を嫌う物の容器等に適している。

【0003】しかしながら、これらの従来のジシクロペンタジエンを主成分とする単量体のメタセシス開環重合体の水素添加物は、用途によっては熔融成形時の成形性が悪い、機械強度とのバランスが悪いなどの問題があった。

【0004】例えばPolymer Journal, Vol. 27, No. 12, pp1167-1172 (1995)には、ジシクロペンタジエンのメタセシス

開環重合体の水素添加物であって、水素添加反応前の重量平均分子量(Mw)が19,800~37,200で、Mwと数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.00~2.34のものが開示されている。特開平8-41178号公報には、ジシクロペンタジエンを85重量%含む単量体の開環重合体の水素添加物で、Mwが66,000、Mw/Mnが2.44のものが開示されている。しかし、これらの開環重合体水素添加物は押出し成型時にフィルムやシート等の微かな波打ちなどの成形不良をおこしやすく、例えば面の平坦性を厳格に要求される平面パネルディスプレイ用のフィルムやシート等の高度な要求性能を満たさないという問題点があった。

【0005】以上のように従来のジシクロペンタジエンを主成分とする単量体のメタセシス開環重合体の水素添加物は、用途によっては押出し成形しにくく、Tダイ法で成形した場合に平坦性の良いフィルムやシートが成形しにくい、機械強度とのバランスが悪いなどの問題があった。

20 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熔融成形時の成形性が良く、機械強度とのバランスに優れた、多環式重合体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意研究の結果、式(1)

【化1】で表される繰返し単位を70重量%以上含み、重量平均分子量(Mw)が数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.5以上である多環式重合体がTダイ法で押出し成形した場合に平坦性の良いフィルムやシートが得られ、機械強度とのバランスに優れていることを見いだした。

【0008】すなわち、Mw/Mnの数値が大きいほど、Tダイ法で押出し成形した場合に平坦性の良いフィルムやシートが得られること、式(1)の化学構造単位を多く含む多環式重合体の場合には、Mw/Mnの数値が2.5以上の場合に、多環式重合体が熔融成形時の成形性が特に良く、機械強度とのバランスに優れていることを見いだした。

40 【0009】本発明はこのような知見をもとに完成するに至ったものである。

【0010】かくして本発明によれば、式(1)

【化1】で表される繰返し単位を70重量%以上含み、Mw/Mnが2.5以上である多環式重合体が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好ましい実施の形態について、項目に分けて説明する。

【0012】(多環式重合体)本発明の多環式重合体は、式(1)の繰返し単位を70重量%以上含み、M

(3)

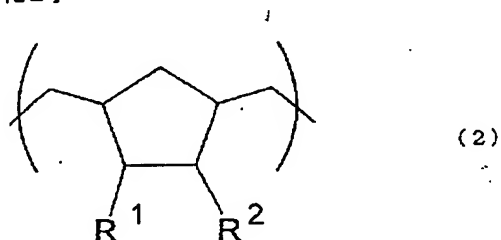
3

w/Mnが2.5以上のものである。

【0013】式(1)の繰返し単位は、全繰返し単位のうち通常70重量%以上100重量%以下、好ましくは90重量%以上100重量%以下である。式(1)の化学構造単位がこの範囲にあるときに多環式重合体が水分等の透過に対して特に緻密な構造となり、水分の透過性や水蒸気の透過性が低くなり、また溶剤や薬品に対する耐性が向上する点で好ましい。

【0014】繰返し構造単位のうち、式(1)以外の構造を有する部分の構造は特に限定されないが、製造のしやすさから、ノルボルネン類を開環重合したあとに水素添加させた形の構造単位が好ましい。そのような構造単位の具体的な例は式(2)

【化2】



【式中の符号の意味は、次のとおりである。R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基などの極性基を持たない基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基または極性基（すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基またはシリル基）で置換された炭化水素基などの極性基を有する基である。また、R¹とR²は、互いに結合して、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、芳香環を形成してもよい。ただし、単環を形成する場合は、非置換の飽和炭化水素5員環-(CH₂)₂-は含まない。】で表される繰返し構造単位である。極性基があると、多環式重合体の水分や水蒸気の透過性が低くなり、溶剤や薬品に対する耐性が低下することから、極性基を有さない構造単位が好ましい。

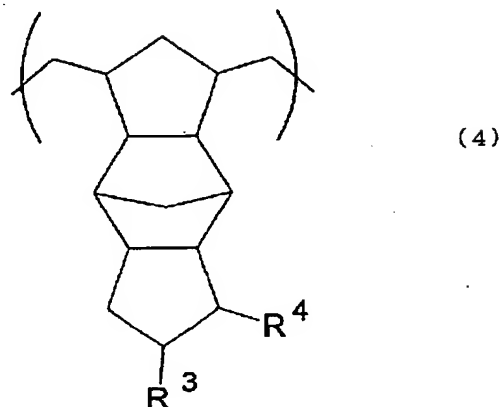
【0015】式(2)に示す構造単位の代表的で好ましい例は、式(3)

【化3】

10

および式(4)

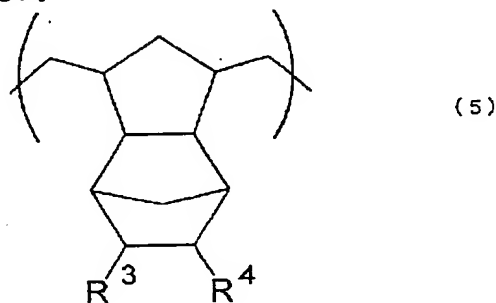
【化4】



20

に示す様な、シクロペンタジエンの3量体以上の多量体を開環重合して水素添加した際に得られる構造単位、並びに式(5)

【化5】



30

40

に示す様な、テトラシクロドデセン類を開環重合して水素添加した際に得られる構造単位である。【式(3)、式(4)および式(5)中の符号の意味は、それぞれ次のとおりである。R'およびR'は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基などの極性基を持たない基、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基または極性基（すなわち、ハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基またはシリル基）で置換された炭化水素基などの極性基を有する基であ

50

る。また、R³とR⁴は、互いに結合して、単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、芳香環を形成してもよい。]

極性基があると、多環式重合体の水分や水蒸気の透過性が低くなり、溶剤や薬品に対する耐性が低下することから、極性基を有さない構造単位が好ましい。

【0016】本発明の多環式重合体は、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリイソブレン換算の重量平均分子量(Mw)〔ただし、シクロヘキサに溶解しない場合は、トルエン溶媒のポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)〕が通常5,000以上500,000以下、好ましくは10,000以上100,000以下、より好ましくは20,000以上80,000以下の範囲である。多環式重合体の重量平均分子量(Mw)が小さいと強度特性が低下し、逆に、Mwが大きいと加工性が低下する傾向にある。

【0017】本発明の多環式重合体は、上記条件でのGPC測定によるMw/Mn(Mwと数平均分子量Mnの比)が2.5以上であり、好ましくは2.6、特に好ましくは2.7以上である。多環式重合体の分子量分布(Mw/Mn)が2.5より小さいと、多環式重合体の重量平均分子量(Mw)が大きい場合に加工性が低下する。上限は特にないが、通常10以下、好ましくは6以下である。この値が過度に大きくなると、強度特性が充分でなくなる。

【0018】本発明の多環式重合体は、分子量分布(Mw/Mn)を広くするために低分子量成分を含んでも良いが、低分子量成分が過度に多くなると強度特性が十分でなくなるため、分子量2,000以下の成分が通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下に調節される。分子量2,000以下の成分はGPCチャートの低分子量領域に現れるショルダーまたは小さなピークと主ピークとの面積比から重量%に換算して測定される。分子量2,000以下の成分がこのような範囲にある時に機械強度と耐溶剤性が良好であり、好適である。この成分の比率の下限は特に無いが、少量存在させることにより多環式重合体の柔軟性、易加工性と機械強度が高度にバランスする傾向があるため0.2重量%以上であることが好ましい。

【0019】本発明の多環式重合体のガラス転移温度は示差走査熱量計(DSC法)で測定して通常80℃以上120℃以下、好ましくは90℃以上110℃以下、最も好ましくは95℃以上110℃以下である。このような範囲にあるときに耐衝撃性などの機械強度と耐熱性が高度にバランスして好適である。

【0020】式(1)に示す繰返し構造単位では、2つの5員環が連なる部位の2つの炭素原子に関してendo体とexo体が存在するが、本発明の多環式重合体の繰返し構造単位中のendo体の比率は通常50%以

上、好ましくは70%以上である。このような範囲にあるときに耐衝撃性などの機械強度と耐熱性が高度にバランスして好適である。

【0021】(多環式重合体の製造方法)本発明の多環式重合体を製造する方法は特に限定されないが、例えばジシクロペンタジエンを多く含む単量体を、開環(共)重合し、次いで水素添加することによって得ることができる。重合反応時に、より活性の高い重合触媒を使う、触媒使用量を加減する、触媒活性化剤を増やして触媒活性を高くする、分子量調節剤を減らす、反応系中に単量体を一括チャージする又は初期チャージ分を増やす、反応温度を調節する等の反応条件またはこれらの反応条件の組合せで行うことにより、分子量分布の広い多環式重合体を得ることができる。

【0022】本発明の多環式重合体を得る方法は特に限定されないが、具体的には、以下の方法によっても製造することができる。

【0023】(1)ジシクロペンタジエン類

単量体としてジシクロペンタジエン類を70重量%以上含むものを用いる。ジシクロペンタジエン類とは、ナフサの分解から得られるC5留分から抽出されるシクロペンタジエンの2量体であるトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエンおよびその誘導体をいう。ただし、シクロペンタジエンは常温でも容易に2量化しジシクロペンタジエンとなることから、ここではシクロペンタジエンをジシクロペンタジエン類に変換して使用しても良い。トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエンの誘導体としては、そのメチル、エチル又はプロピル等のアルキル置換体、そのハロゲン、シアノ基、エステル基等の極性基を有する置換体などが挙げられるが、耐溶剤性、耐薬品性に優れることから極性基を持たないものが好ましい。トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエンの部分水素添加物(またはシクロペンタジエンとシクロペンテンの付加物)であるトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3-エンも挙げることができる。これらの中でも、開環重合体水素添加物の耐溶剤性、耐薬品性および機械的強度のバランスが優れ、開環重合の活性に優れる点で非置換のトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエンが特に好ましい。

【0024】トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエンを有効成分として含むジシクロペンタジエン類がジシクロペンタジエンの名称で日本ゼオン株式会社を初め各社から種々の純度のもの(80重量%程度から95重量%程度まで)が入手可能である。市販のジシクロペンタジエンの不純物は、シクロペンタジエン単量体、シクロペンタジエン3量体(3C)、同4量体など、ビニルノルボルネンやイソプロベニルノルボルネンなどのノルボルネン類などである。ジシクロペンタジエン類中の好ましいトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]

10

20

30

40

50

デカ-3, 7-ジエンの濃度は通常70重量%以上100重量%以下、特に好ましくは80重量%以上100重量%以下、最も好ましくは90重量%以上100重量%以下である。この範囲にあるときに、開環重合反応の活性が高く、反応を制御しやすく、高度にバランスして好適である。

【0025】単量体中のジシクロペンタジエン類の量は、通常70重量%以上、好ましくは80重量%以上100重量%以下、特に好ましくは90重量%以上100重量%以下である。このような範囲にあるときに、得られる開環重合体水素添加物の機械強度と成形性、耐薬品性と耐溶剤性が高度にバランスして好適である。

【0026】(2)ジシクロペンタジエン以外の単量体ジシクロペンタジエン類には開環共重合可能なその他の単量体を用いて共重合しても良い。そのような他の単量体の例としては、ジシクロペンタジエン類以外のノルボルネン類や、直鎖または環状のオレフィン若しくはジエン類を挙げることができ、これらの1種または2種以上を組合わせて使用することができる。ジシクロペンタジエン類以外の、開環共重合可能なその他の単量体の割合は、単量体総量の通常30重量%以下、好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下の比率である。

【0027】ジシクロペンタジエン類以外のノルボルネン類としては、例えば、特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報、特開平8-72210号公報などに開示されている公知の単量体を使用することができる。具体的には、好ましくは分子内にノルボルネン環を有する2環体~7環体（ノルボルネン環は2つの炭化水素環を形成しているが、分子内にノルボルネン環を含めてn個の炭化水素環を有する物をn環体という）の単量体である。

【0028】2環体のノルボルネン類は、[2. 2. 1]ヘプター-2-エン（慣用名ノルボルネン）およびその置換体であり、置換若しくは非置換の非環状オレフィン類若しくは非環状ジエン類とシクロペンタジエンの付加物として得ることができ、具体的には、ビシクロ

[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-メチル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンなどの極性基を

有さないノルボルネン類、およびこれらの極性基を有さないノルボルネン類のハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの極性基により置換された置換体（例えば、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンなど）を挙げることができる。これらの中でも、得られる開環重合体水素添加物の、耐薬品性と耐溶剤性の点から極性基を有さないノルボルネン類が好ましい。

【0029】3環体のノルボルネン類は、置換若しくは非置換の環状オレフィン類若しくは環状ジエン類とシクロペンタジエンの付加物であり、シクロペンタジエンとシクロヘキサジエンの付加物であるトリシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}]ウンデカ-3, 7-ジエン若しくはトリシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}]ウンデカ-3, 8-ジエンまたはこれらの部分水素添加物（またはシクロペンタジエンとシクロヘキセンの付加物）であるトリシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}]ウンデカ-3-エン；シクロペンタジエンと脂環基若しくは芳香環基を有するビニル化合物との付加物である5-シクロペンチル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンなどの極性基を有さない3環体のノルボルネン類；などを挙げることができる。さらに、これらの極性基を有さない3環体のノルボルネン類のハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの極性基により置換された置換体（例えば、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-メチル-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンなどの酸素原子を含む置換基を有するノルボルネン誘導体；5-シアノ-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有

するノルボルネン誘導体など)であっても良い。これらの中でも、開環重合体水素添加物の、耐薬品性と耐溶剤性の点から極性基を有さないものが好ましい。

【0030】4環体以上のノルボルネン類としては、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン(単にテトラシクロドデセンともいう)、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-メチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-ビニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エンなどのテトラシクロドデセン(4環体)構造を有する4環体のノルボルネン類; 8-シクロペンチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-フェニル-シクロペンチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エンなどのテトラシクロドデセン環構造と脂環若しくは芳香環をもつ5環体のノルボルネン類; テトラシクロ[7.4.0.1^{10,13}.0^{2,7}]トリデカ-2,4,6,11-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ[8.4.0.1^{12,14}.0^{3,8}]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)などのテトラシクロドデセン環以外のノルボルネン環構造と芳香環を有する5環体のノルボルネン類; シクロペンタジエンの3量体以上の多量体などの極性基を有さない4環体以上のノルボルネン類が挙げられる。4環体以上のノルボルネン類は、上記の4環体以上のノルボルネン類の極性基を有する誘導体(例えば8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、8-カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン、などの酸素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン誘導体など)であっても良い。これらの4環体以上のノルボルネン類の中でも、開環重合体水素添加物の、耐薬品性と耐溶剤性の点から極性基を有さないものが好ましい。

【0031】ジシクロペンタジエン類以外のノルボルネ

ン類の中では、得られる開環重合体水素添加物の耐熱性が高くなることから、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エン環構造を持ったもの、または、シクロペンタジエンの3量体以上の多量体が好ましい。このようなノルボルネン類を使用することにより、式(3)、式(4)又は式(5)の繰返し構造単位を開環重合体水素添加物に導入することができる。

【0032】直鎖または環状のオレフィン若しくはジェン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~12からなるα-オレフィン類; スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレンなどのスチレン類; 1,3-ブタジエン、1,4-ブタジエン、イソブレンなどの直鎖または分岐のジェン類; エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類; シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン単環の環状オレフィン系単量体: 1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、1,3-シクロオクタジエンなどの共役若しくは非共役の環状ジェン系単量体が挙げられる。単量体の総量のなかでこれらを使用する量は開環重合反応の活性を低下させない範囲で適宜選択される。

【0033】また、α-オレフィンを分子量調節剤として使用することが好ましい。この場合、使用量は全単量体中で通常5重量%以下、好ましくは2重量%以下であり、このような目的で使用するα-オレフィンとしては、常温で液状のものが使用しやすく、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどを好ましい例として挙げる事ができる。

【0034】(3)A:メタセシス重合触媒
以上の(1)70重量%以上のジシクロペンタジエン類と必要に応じて(2)ジシクロペンタジエン以外の単量体を、(A)メタセシス重合触媒、(B)メタセシス重合活性化剤および(C)メタセシス重合活性調整剤の存在下に重合することによって、本発明の多環式重合体を製造することができる。

【0035】メタセシス開環重合触媒としては、W化合物、Mo化合物、V化合物及びRe化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属化合物が用いることができる。このようなメタセシス開環重合触媒としては、例えば、WC1₆、WC1₅、WC1₄、WC1₃、WBr₆、WBr₅、WBr₄、WF₆、WF₅、WI₆、WI₅、等のハロゲン化タングステン; WOC1₄、WOBr₄、WOF₄、等のオキシハロゲン化タングステン; W(OC₂H₅)₄、等のアルコキシ化タングステン若しくはアリールオキシ化タングステンなど; WC1₄(OC₂H₅)₂、等の部分ハロゲン化アルコキシ化タングステン若しくは部分塩素化アリールオキシ化タングステンなど; W(CO)₆、(CH₃CN)₅、W(OC₂H₅)₄Cl₂、

(CO), WC (OCH₃) (CH₃), (CO), WC (OC₂H₅) (CH₃), (CO), WC (OC₂H₅) (C₄H₉) などの (部分) カルボニル化、(部分) 塩素化、(部分) ハロゲン化、(部分) アルコキシ化または (部分) アリールオキシ化等されたタングステン化合物など; これらのタングステン化合物と同様のモリブデン化合物 (例えば MoCl₅, MoCl₄, MoCl₃, MoBr₄, MoBr₃, MoBr₂, MoF₄, MoOCl₃, MoOF₃, Mo (OC₂H₅)₂Cl₃, Mo (OC₂H₅)₃, MoO₂ (acac)₂, Mo (CO)₆, (CO), MoC (OC₂H₅) (CH₃) など); これらのタングステン化合物と同様のレニウム化合物 (例えば ReCl₅, ReOCl₃, ReOBr₃, Re₂ (CO) Cl₅, ReOBr₃ · P (C₄H₉)₃, など); これらのタングステン化合物と同様のバナジウム化合物 (例えば VCl₄, VOCl₃, VBr₃, など); 等が挙げられる。これらのメタセシス重合触媒の中でも重合活性が高く更に好ましい化合物としては、MoCl₅, Mo (OC₂H₅)₂Cl₃, WCl₆, W (OC₂H₅)₂Cl₃ などのハロゲン化若しくは部分アルコキシ化 (またはアリールオキシ化) ハロゲン化されたタングステン化合物若しくはモリブデン化合物が挙げられる。これらの中でも WC l₆, W (OC₂H₅)₂Cl₃ などのハロゲン化若しくは部分アルコキシ化 (またはアリールオキシ化) ハロゲン化されたタングステン化合物が重合活性が高く、本発明の Mw/Mn の大きい開環重合体水素添加物が得られる点で特に好ましい。

【0036】これらのメタセシス重合触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。その使用量は、重合活性の点から単量体全量100モルに対して、通常0.001~10モル、好ましくは0.005~5モル、より好ましくは0.01~2モルの範囲である。

【0037】(4) B: メタセシス重合活性化剤
有機アルミニウム化合物及び有機錫化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のメタセシス重合活性化剤を用いることができる。

【0038】有機アルミニウム化合物としては、例えば、式(6)



(式中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立して、有機残基を示す。) で表される。R¹~R³の有機残基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などの炭化水素基が挙げられ、好ましくは、アルキル基である。R¹~R³の炭素数は、格別な制限はないが、通常2以上、好ましくは3~20、より好ましくは4~10の範囲である。具体的には、例えば、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカニル、ウンデカニル、ドデカニ

ル、トリデカニル、テトラデカニル、ペンタデカニル、オクタデカニル、エイコシル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のアルキル基; プロベニル、ペンテニル等のアルケニル基; プロパギル等のアルキニル基; フェニル、ベンジル、ナフチルなどのアリール基; などが挙げられる。これらの中でも、プロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカニルなどが好ましく、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどが特に好ましい。

【0039】有機アルミニウム化合物の好ましい具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどが挙げられる。これらの有機アルミニウムは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0040】有機錫化合物としては、例えば、式(7)

(式中、R⁴、R⁵、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立して、有機残基を示す。) で表される。R⁴~R¹¹の有機残基としては、式(6)におけるR¹~R³と同様のものを挙げることができる。具体的な有機錫化合物としては、テトラブチル錫、テトラエチル錫やテトラフェニル錫などを挙げるすることができる。

【0041】有機アルミニウム化合物と有機錫化合物のいずれもメタセシス重合活性化剤として使用することができるが、化合物の毒性の点で、取扱い時、触媒残渣の廃棄時の危険性が少ない点で有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0042】メタセシス重合活性化剤の使用量は、反応条件に応じて適宜選択されるが、メタセシス開環重合触媒の遷移金属との金属原子モル比で、通常1:1~1:1000、好ましくは1:2~1:100、より好ましくは1:5~1:50の範囲である。

【0043】(5) C: メタセシス重合活性調整剤
メタセシス重合反応では活性を調整する目的でアルコール類を使用することができる。アルコール類は、例えば、式(8)



(式中、R¹²は、炭素数が2以上の有機残基を示す。) で表される。R¹²の炭素数は、通常2~20、好ましくは2~15、より好ましくは3~10の範囲である。R¹²の有機残基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などが挙げられ、好ましくはアルキル基、アリール基で、より好ましくはアルキル基である。具体的には、例えば、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカニル、ウンデカニル、ドデカニル、トリデカニ

ル、テトラデカニル、ペンタデカニル、オクタデカニル、エイコシル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのアルキル基；プロベニル、ペンテニルなどのアルケニル基；プロバギルなどのアルキニル基；フェニル、ベンジル、ナフチルなどのアリール基；などが挙げられる。これらの中でも、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカニル、フェニル、ベンジルなどが好ましく、プロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、フェニルなどが特に好ましい。アルコール類の具体例としては、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、フェノール、ベンジルアルコールなどが挙げられ、好ましくは、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、フェノールなどである。

【0044】これらのアルコールは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。アルコールの使用量は、反応条件に応じて適宜選択されるが、メタセシス重合触媒：アルコールのモル比で、通常1：0～1：100、好ましくは1：0～1：10、より好ましくは1：0～1：6の範囲である。アルコールはメタセシス重合触媒の重合活性を低下させる効果があるので、メタセシス重合触媒の種類に合わせてアルコール類の使用量を選択する必要がある。

【0045】本発明の多環式重合体を製造する方法においては、有機酸エステル化合物、エーテル又はケトンなどのアルコール以外の含酸素有機化合物、またはニトリル化合物より選ばれる少なくとも一種の補助的なメタセシス重合活性調整剤の存在下に開環重合反応を行うことが好ましい。

【0046】有機酸エステル化合物としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどが挙げられる。エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソールなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン、パラホルムアルデヒドなどの環状エーテル；などが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、ジエチルケトン、ジブチルケトン、アセチルアセトンなどの鎖状ケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどの環状ケトン；などが挙げられる。

【0047】ニトリル化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、ターシャリーブチロニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリル等を

挙げることができるが、これらの中では、ニトリル基に対して嵩高い置換基が結合するターシャリーブチロニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリル等が好ましい。

【0048】これらのメタセシス重合活性調整剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。この成分の使用量は、反応条件に応じて適宜選択されるが、メタセシス重合触媒：メタセシス重合活性調整剤のモル比で、通常1：0、1～1：1000、好ましくは1：0、5～1：100、より好ましくは1：1～1：50の範囲である。これらのメタセシス重合活性調整剤をこの範囲の添加量で使用することにより、分子量分布を所望の範囲にすることができ、また、分子量2,000以下の成分を所望の範囲にすることができ好適である。

【0049】(6) 開環重合反応

以上の(A)メタセシス重合触媒、(B)メタセシス重合活性化剤および(C)メタセシス重合活性調整剤(以上を合わせてメタセシス重合触媒系という)の存在下に、ジシクロペンタジエン類を70重量%以上含む単量体をメタセシス重合する。これらの重合触媒の調製法には、格別な制限はない。好ましい第一の製造方法の例としては、メタセシス重合活性化剤と必要に応じてメタセシス重合活性調整剤を混合後、全単量体の少なくとも一部(単量体全体の1～90重量%、好ましくは5～80重量%、より好ましくは10～50重量%、初期チャージ用単量体という)を混合し、そして、メタセシス重合触媒の少なくとも一部(全量の通常10～99重量%、好ましくは20～95重量%、より好ましくは50～90重量%)を添加して重合を開始し、次いで、残部の単量体とメタセシス重合触媒の混合物を添加して重合を継続させるという方法を挙げることができる。

【0050】好ましい第二の製造方法の例としては、一般に、メタセシス重合活性化剤、メタセシス重合活性調整剤および補助的なメタセシス重合活性調整剤、単量体の一部、及びメタセシス重合触媒の一部の順で混合して触媒系を調製し、次に、残部の単量体及びメタセシス重合触媒を逐次添加して重合を行うという方法を挙げることができる。この方法においては、得られる多環式重合体のMw/Mnを大きくするためには逐次添加分の単量体を少なくする、または初期に全ての単量体を一括でチャージするという方法も挙げることができる。

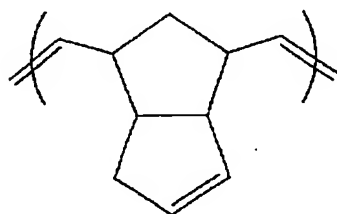
【0051】溶媒は、用いなくても可能であるが、不活性有機溶媒中で実施することが好ましい。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；などが挙げられる。溶媒の使用量は単量体の重量

の通常0.5~100倍、好ましくは1~20倍の範囲で重合反応が行われる。

【0052】重合温度は、通常-50℃~100℃、好ましくは0℃~80℃、より好ましくは30℃~70℃であり、重合圧力は、通常、0~50kg/cm²、好ましくは0~20kg/cm²である。このような範囲にあるときに、重合活性が高いこと、分子量2,000以下の成分が少ないことが高度にバランスして好適である。

【0053】重合反応が所望の反応率（通常は単量体総量の90重量%以上を反応させる）に至った後、メタセシス重合反応に公知の方法で触媒を失活させ、重合反応を停止する。その後、必要に応じて、公知の処理方法によりメタセシス重合触媒系の残査を脱灰する。以上の工程で式(9)

【化6】



(9)

で表される繰返し構造単位を70重量%以上含む開環重合体を含む溶液が得られる。

【0054】(7)水素添加反応

以上の工程で得られた開環重合体を水素添加することにより、本発明の多環式重合体を得ることができる。水素添加物反応は、常法に従って、開環重合体を水素添加触媒の存在下に、水素により水素化する方法により行うことができる。

【0055】水素添加触媒としては、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されているものであれば使用可能であり、特に制限されないが、例えば次のようなものが挙げられる。均一系触媒としては、遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒、例えば、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。また、不均一触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた固体触媒、例えば、ニッケル/シリカ、ニッケル/ケイソウ土、ニッケル/アルミナ、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/ケイソウ土、パラジウム/アルミナなどが挙げられる。

【0056】水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中

で実施する。有機溶媒としては、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、炭化水素系溶媒が好ましく、環状炭化水素系溶媒がより好ましい。このような炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応させればよい。

【0057】本発明の多環式重合体は、耐熱性や耐候性が高いことが好ましく、そのために、開環重合体の式(9)で示す不飽和結合の通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上は飽和していることが好ましい。不飽和結合の残存率は¹H-NMRによる分析により水素添加反応前後で比較することにより算出することができる。

【0058】水素添加反応は、使用する触媒系によっても適する条件範囲が異なるが通常-20℃~250℃の温度範囲で、0.1~50kg/cm²の水素圧力下で行う。特に比較的低温低圧の条件、例えば-20~150℃、好ましくは0~130℃の温度範囲、0.1~30kg/cm²、好ましくは1~20kg/cm²の水素圧力範囲で水素添加反応を行うことにより、式(1)で表される繰返し構造単位中のendo体の比率を高くすることができるので好ましい。

【0059】(8)乾燥

水素添加反応後の多環式重合体を含む溶液から、必要に応じて水素添加反応に公知の方法により水素添加触媒を脱灰し、ついで公知の方法で乾燥（凝固分別して乾燥する方法、または溶媒を直接除去する直接乾燥法など）により溶媒を除去して多環式重合体を得る。

【0060】(成形材料)本発明の多環式重合体は、必要に応じて各種の配合剤を加え、または必要に応じて他のポリマー成分と組合わせて成形材料とし、各種の成形品の原材料として使用することができる。

【0061】(1)他のポリマー成分

本発明の多環式重合体に、同様の構造を持つ他の環状オレフィン樹脂を混合して使用することができる。環状オレフィン樹脂とは、重合体の主鎖または側鎖に炭化水素環構造を有する、非結晶性、透明性のものであり、具体的には、特開昭63-264646号公報、特開昭64-1705号公報、特開平1-168724号公報、特開平1-168725号公報などに開示されるノルボルネン環を有するモノマーの開環重合体およびその水素添加物、特開昭60-168708号公報などに開示されるノルボルネン環を有するモノマーとα-オレフィン類との付加重合体、特開平6-136057号公報や、特開平7-258362号公報などに開示されている環状

オレフィンや環状ジエンの付加重合体やその水素添加物などをあげることができる。これらの樹脂は日本ゼオン株式会社から商標名 Z E O N E X、三井石油化学工業株式会社から商標名 A P E L、A P O 等の名称で入手可能である。

【0062】本発明の多環式重合体に、他の種類のポリマー成分を必要に応じて混合して使用することができる。他の種類のポリマー成分としては、ゴム質重合体や、環状オレフィン樹脂以外の熱可塑性樹脂などが挙げられる。

【0063】ゴム質重合体はガラス転移温度が常温付近以下具体的には 40℃以下のゴム質重合体が好ましい。なお、ブロック共重合したゴム質重合体などでガラス転移温度が 2 点以上ある場合があるが、その場合は、最も低いガラス転移温度が 40℃以下であれば用いることができる。好ましいゴム質重合体の例としては、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、その水素添加物；クロロブレンゴム、その水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体などのエチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・その他の α -オレフィンの共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、 α -オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソブレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などの α -オレフィン・ジエン系重合体、これらハロゲン化物；アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、その水素添加物；フッ化ビニリデン・三フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体、プロピレン・四フッ化エチレン共重合体などのフッ素ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；ノルボルネン類とエチレンまたは α -オレフィンの共重合体、ノルボルネン類とエチレンと α -オレフィンの三元共重合体などのノルボルネン系ゴム質重合体；スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソブレン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・イソブレン三元共重合体ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンのランダム共重合体、及びこれらの水素添加物、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンの直鎖状または放射状ブロック共重合体、及びこれらの水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマー；ウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー；フッ素系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0064】ゴム質重合体は、多環式重合体等との屈折率差が小さいもの、多環式重合体等と混合した時にミクロドメインをとって微分散しやすいものが、得られる成形品の透明性が必要な場合には好ましいが、これらの選択は、使用しようとする多環式重合体等との組み合わせでなされる。ゴム質重合体の添加量が多い場合でも高い透明性を維持するためには、ゴム質重合体と多環式重合体等の屈折率の差は小さいほど、透明性に優れ好ましい。特に配合量が多い場合は屈折率差が小さい配合剤を用いることが好ましく、その場合の屈折率差は通常 0.2 以下、好ましくは 0.1 以下、より好ましくは 0.05 以下に、最も好ましくは 0.02 以下である。多環式重合体等の種類が異なれば屈折率も異なるが、例えば、ゴム質重合体はモノマーの比率を変化させたり、主鎖の不飽和結合の数を水素添加などにより変化させることにより、連続的に屈折率を変えることが可能である。用いる多環式重合体等の屈折率に応じて、適当な屈折率を有するゴム質重合体を選択することが好ましい。

【0065】上記のゴム質重合体の中でも、芳香族ビニル系モノマーと共役ジエン系モノマーの共重合体、その水素添加物、及びノルボルネン系ゴム質重合体が、多環式重合体等との分散性が良く、多環式重合体等との屈折率が近いものを選択できるので好ましい。ここで、芳香族ビニル系モノマーと共役ジエン系モノマーの共重合体はブロック共重合体でもランダム共重合体でも良い。好ましい具体的な例としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・ランダム共重合体およびこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、得られる成形品の、耐候劣化による透明性の低下が少ないことなどの点から芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合の一部または全部を水素添加しているものがより好ましく、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソブレン・ブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体の水素添加物、スチレン・ブタジエン・ランダム共重合体の水素添加物などが特に好ましい。これらのゴム質重合体を適当量使用することにより、高温高湿条件下で成形品を使用した場合にも成形品の濁りが発生しにくいという効果があり好ましい。

【0066】これらのゴム質重合体は、それぞれ単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。ゴム質重合体の配合量は、多環式重合体等 100 重量部に対してゴム質重合体が通常 0.01~30 重量部、好ましくは 0.05~20 重量部、より好ましくは 0.10~10 重量部である。

【0067】本発明の多環式重合体には、環状オレフィ

ン樹脂以外の熱可塑性樹脂を混合して使用することもできる。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド；エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニルスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。これらのその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、目的とする用途に合わせて適宜選択される。

【0068】(2) 配合剤

本発明の多環式重合体には、使用目的に応じて、合成樹脂用に一般的に用いられる配合剤を混合して使用することができる。

【0069】成形時の成形性を改良すること等を目的として、多環式重合体等に多価アルコールのエーテル化物または多価アルコールのエステル化物を添加してもよい。具体的には、例えば特開昭63-275654号で公知のグリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノベヘネート、ジグリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ジペンタエリスリトールジステアレートなどの多価アルコールのエーテル化物：3-(オクチルオキシ)-1,2-プロパンジオール、3-(デシルオキシ)-1,2-プロパンジオール、3-(ラウリルオキシ)-1,2-プロパンジオール、3-(4-ノニルフェニルオキシ)-1,2-プロパンジオール、1,6-ジヒドロキシ-2,2-ジ(ヒドロキシメチル)-7-(4-ノニルフェニルオキシ)-4-オキソヘプタン、p-ノニルフェノールとホルムアルデヒドの縮合体とグリシドールの反応により得られるエーテル化合物、p-オクチルフェノールとホルムアルデヒドの縮合体とグリシドールの反応により得られるエーテル化合物、p-オクチルフェノールとジシクロペンタジエンの縮合体とグリシドールの反応により得られるエーテル化合物などの多価アルコールのエステル化物が挙げられる。

【0070】これらの多価アルコールのエーテル化物またはエステル化物の分子量は特に限定しないが、通常500~2000、好ましくは800~1500のもの

が、溶出しにくく、かつ透明性の低下も少なく好ましい。これらの多価アルコールのエーテル化物またはエステル化物は単独でまたは2種以上を組み合わせ使用され、その配合量は、多環式重合体とその他のポリマー成分を合わせ量（以下多環式重合体等という）の100重量部に対して、通常0.01~5重量部、好ましくは0.05~2重量部、特に好ましく0.1~1.0重量部である。添加量がこの範囲にある時に、成形性の改良と溶出を少なくすることの効果を高度にバランスすることができる。

【0071】ゴム質重合体と、多価アルコールのエーテル化物またはエステル化物を併用して用いることも好ましい。

【0072】離型性などの成形性を改良することを目的として滑剤を用いることもできる。滑剤としては、例えば無機微粒子を用いることができる。ここで、無機微粒子とは、長周期律表の1族、2族、4族、6族、7族、8~10族、11族、12族、13族、14族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化合物、ハロゲン化合物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩などの粒子状のもの、これらの化合物や塩の含水化合物の粒子状のもの、これらの塩中心とする複合化合物の粒子状のもの、またはこれらの塩を主成分とする天然鉱物の粒子などを示す。滑剤の添加量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、多環式重合体等100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~3重量部の範囲であって、添加量がこの範囲にあるときに、成形品の透明性とその成形時の成形加工性が高度にバランスされる。

【0073】成形時の酸化や保存、長期使用している間の酸化劣化、老化劣化を防ぐことを目的として酸化防止剤を用いることが好ましい。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

【0074】フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタンなどが挙げられる。

【0075】リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用されているものであれば格別な制限はな

く、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイトなどを挙げることができる。イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-（ β -ラウリル-チオ-プロピオネート）、3, 9-ビス（2-ドデシルチオエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンなどが挙げられる。

【0076】これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。酸化防止剤の配合量は、多環式重合体等100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.01～1重量部の範囲である。

【0077】耐候性などを改良することを目的として紫外線防止剤を添加することもできる。埃の付着、静電気の防止を目的として、帯電防止剤を使用することもできる。その他にも、例えば、着色するための顔料や染料；ブロッキング防止剤；天然油、合成油、ワックスなどの滑剤；難燃剤などを配合しても良い。これらのその配合剤は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、使用目的に応じて適宜選択される。

【0078】（3）混合する方法

本発明の多環式重合体等上記成分を混合したものを成形材料として用いることができる。混合する方法は、多環式重合体等とその他のポリマー成分や配合剤が十分に分散する方法であれば、特に限定されない。例えば、ミキサー、二軸混練機などで樹脂を熔融状態で混練する方法、適当な溶剤に溶解して分散させて凝固法、キャスト法、または直接乾燥法により溶剤を除去する方法などがある。または可能であれば、開環重合反応または、水素添加反応の段階から混ぜておく方法もある。

【0079】混練する場合には、樹脂温度がその樹脂のガラス転移温度+50℃～ガラス転移温度+150℃の温度とすることが適当であり、十分にシエアをかけることにより好ましい均一な混合状態とすることができる。樹脂温度が低すぎると粘度が高くなり混練が困難であり、高すぎると多環式重合体やゴム質重合体が劣化し、粘度や融点の差により両者がうまく混練できない。スクリュエ形状等、混練の条件は混練機の種類、形状等によりそれぞれ適切な条件とすべきである。用いる多環式重合体、ゴム質重合体、混練に用いる装置の組み合わせによって、予備的に混練して、その組み合わせにあった回転数、滞留時間等を定めることが好ましい。混練後は、通常は、熔融状態で棒状に押し出し、ストランドカッターで適当な長さに切り、ペレットとして用いられることが

多い。

【0080】（成形方法）上記の成形材料を成形して各種の成形品とすることができる。成形方法は、従来公知の成形方法に従えば良く、射出成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、多層ブロー成形、コネクショブロー成形、二重壁ブロー成形、延伸ブロー成形、真空成形、回転成形などが挙げられる。成形時の樹脂の熔融温度は多環式重合体等の種類によっても異なるが通常150～350℃が好適である。また、特開平4-276253号公報に知られるように他の樹脂との多層成形や、二重壁成形で、さらなるガスバリア性や、耐候、耐光性などを高めることは、目的に応じて、可能である。

【0081】（成形品）上記の成形材料を用いて各種の成形品を成形することができるが、特に（配合剤等を選ぶことにより）透明な成形品が可能であり、耐衝撃性などの機械強度に優れ、水分や水蒸気の透過率が低く、透過耐溶剤性にも優れることから、レンズ、プリズム、偏向フィルム等の光学用途の成形品；プレススルーパッケージ、ディスプレイザブルシリンジ、薬液バイヤル、輸液バッグ等の医療用途の成形品；電線被覆、ウェハーシッパー等の電気又は電子材料用途の成形品；カーポート、グレージング等の建材；ラップフィルム、ストレッチフィルム、シュリンクフィルム、プリスターバック等の包装フィルム；ボールペン芯等の文具等に好適である。

【0082】（フィルムおよびシート）成形品のなかでも厚みが1mm以下で200 μ mより厚い平らな形状（厚み方向の長さよりも厚みに垂直な方向の長さが十分に、例えば20倍以上長い形状）のものをシート、厚みが200 μ m以下で平らな形状のものをフィルムという（必ずしも明確な定義があるわけではなく、またシートとフィルムは厚みが違うだけで実質的な違いは無く、両者の境も必ずしも明確でないが）。上記の成形材料は、薄いフィルムまたはシート状にした時にも、透明な成形品が可能であり、耐衝撃性などの機械強度に優れ、水分や水蒸気の透過率が低く、透過耐溶剤性にも優れたものである。上記の成形材料は、特にTダイ法による押し出し成形時に平坦性にすぐれたフィルムやシートが得られることから好適である。

【0083】得られるフィルム及びシートは、その後必要に応じて延伸することにより防湿性の優れたプレススルーパッケージとして、更にヒートシールが可能なことより薬品分包用フィルムとして好適である。また、自己密着性があることからラップフィルムまたはストレッチフィルムとして、透明性と低複屈折性から偏向フィルム、異相差フィルムとして、強度が優れることより高速道路透光板・自動販売機パネル・カーポートとして、または耐候性が優れることより反射フィルム、マーキングフィルムとして好適である。

【0084】上記の成形材料からフィルムにする成形方法としては、Tダイを用いた熔融押し出し成形法、熔融

押し出し法の一つであるインフレーションフィルム法、成形材料を溶剤に溶かしてキャストし溶剤を乾燥させるキャスト製膜法などがある。シートにする方法としてはTダイを用いた溶融押し出し成形法、キャスト製膜法、射出成形法や熱プレス法などがある。

【0085】(プレススルーパッケージ) 本発明の多環式重合体を含んでなる成形材料は、プレススルーパッケージの原材料として好適である。プレススルーパッケージはポケット(被包装物を入れるための凹部)を有するシート状の成形品から製造されるがポケットを有するシートを成形する方法は特に限定されない。射出成形、溶融押し出し、熱プレス、溶剤キャスト、インフレーションなど、熱可塑性樹脂の一般の成形方法を単独、または組み合わせて用いることができる。例えば、溶剤キャスト、溶融押し出し、インフレーション等の方法により、ポケットのないシートを成形した後、真空成形法、圧空成形法等によりポケットを成形する。

【0086】この場合には成形材料は、一般に、被包装物が外部から見るように透明性が高いほど好ましいが、被包装物が可視光により劣化するものである場合は、被包装物を保護するため、遮光剤として色素、染料、顔料等を添加して、可視光、特に600nm以下の光線を遮光することが好ましい。

【0087】本発明の多環式重合体を含んでなる成形材料を成形してなるシートは、ポケットの無い状態で測定した透湿度(40℃、90RH%の環境下で測定、シート厚300μmに換算)は、通常0.6g/m²・24時間以下であり、式(1)の繰返し構造単位の比率が高いものを選択することにより好ましくは0.4g/m²・24時間以下のものも得られる。例えば、ジシクロペンタジエン類を95重量%以上含む単量体混合物の開環重合水素添加物の場合、0.30g/m²・24時間以下のものも得ることができる。

【0088】ポケットのないシートを成形した後真空成形法などによりポケットを成形する場合、シートを延伸することが好ましい。同じ樹脂で成形された同じ厚さのシートであれば、延伸しないシートに比べて、延伸したシートは透湿度が低い。延伸は一軸延伸が好ましい。二軸延伸は作業工程が複雑になり、また、透湿度の低下は一軸延伸したシートと大きく変わることがない。それ

に対し、一軸延伸は、公知の方法でよく、例えば、押し出し成形やインフレーション成形等の場合は引き取りロールで押し出し方向に連続的に延伸しながら巻き取ればよい等、簡単な工程で行うことがで、生産性に優れており、また透湿度の改善効果も大きい。

【0089】延伸は、T_g~T_g+100℃、好ましくはT_g+10℃~T_g+80℃で行い、延伸倍率は110~500%、好ましくは120~400%、より好ましくは130~250%にする。延伸加工時の温度が低

り、また、破断しない場合も延伸後のシートの強度が低下することがある。延伸加工温度が高すぎると、作業性が低下する。延伸倍率が小さすぎると、透湿度の低下が小さく、多すぎると延伸後のシートの強度が低下し、またピンホールを生じやすいという問題がある。

【0090】収納ポケットを設けたシートはポケット部以外は厚さ100~500μm、好ましくは150~400μm、より好ましくは200~350μm、ポケット部は厚さ50~500μm、好ましくは70~350μm、より好ましくは100~300μm、特に好ましくは150~250μmのものであり、開口部、収納ポケットは、被包装物の形状、大きさに応じた形状、大きさを有している。シートの厚さが厚すぎると強靱になりすぎるため被包装物が取り出しにくいという問題が生じ、薄過ぎると強度が不足して破損しやすく、また、防湿性が低下するという問題がある。このシートにはさらに他の樹脂層を積層していてもよい。また、このシートは、ポケット部分から被包装物がよく見えるように一般には、波長400~800nmの光線透過率が好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

【0091】(被包装物) プレススルーパッケージで包装される被包装物は特に限定されない。代表的な被包装物として医薬の錠剤、カプセルなどが挙げられる。

【0092】(ポケット閉塞用シート) ポケットを有するシートのポケット部に被包装物を収容し、ポケット部をポケット閉塞用シートで閉塞することによりプレススルーパッケージとなる。閉塞用シートは、防湿性を有し、通常は包装を維持するのに十分な強度を有し、ポケット部を押すとそのポケットを閉塞していた部分が容易に破れて被包装物が取り出せるものであれば、特に限定されないが、一般には、金属箔の両面に樹脂層を積層したシートが用いられる。

【0093】金属箔は厚さ好ましくは10~60μm、より好ましくは15~50μm、特に好ましくは20~40μmのものであり、防湿性と被包装物の取りだしやすさという観点からアルミ箔が好ましい。金属箔の厚さが厚すぎると取りだしにくく、薄すぎると破損しやすく、防湿性も低下する。

【0094】金属箔の両面に積層する樹脂は特に限定されないが、被包装物が食品や医薬品等の場合、有害物質が許容限度以上溶出ししない樹脂にする。金属箔の強度が不十分な場合には、補強できる樹脂が好ましく、金属箔の防湿性が不十分な場合には、防湿性の高い樹脂が好ましい。

【0095】(接着方法) シートに金属箔でポケット開口部を閉塞して被包装物を包装する際の、ポケットを有するシートと閉塞用シートの接着方法は、特に限定されない。接着剤を用いて、ヒートシール、超音波シール、ドライラミネート、ウェットラミネート等をする方法、

熱圧着する方法などがある。ポケットを有するシートまたは閉塞用シートに接着剤層を形成しておき、被包装物をポケットに収納した後、ヒートシールする方法が一般的である。また、ポケットを有するシートに接着前にコロナ放電処理やプラズマ処理等の前処理を行ってもよい。

【0096】接着剤としては、合成ゴム系ホットメルト接着剤、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体水素添加物等の特殊合成ゴム系ホットメルト接着剤、ポリブロビレン系無水マレイン酸グラフト樹脂、ポリエチレン系無水マレイン酸グラフト樹脂、塩素化ポリオレフィン等のオレフィン末端変成物、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メチルアクリレート・無水マレイン酸共重合体等のオレフィン共重合体等の接着性樹脂；アクリル系、合成ゴム系、ウレタン系等の溶液型接着剤；アクリル系、合成ゴム系、ウレタン系等のエマルジョン型接着剤；等が使用できる。

【0097】温度変化の幅の大きい環境下で使用する場合、樹脂と金属箔の膨張収縮の大きさの違いによりPTPがカールしないように、可撓性を有する接着剤を用いたり、特開平3-14403号公報に記載されたように、ポケット開口部の周辺のみを接着するなどの方法が好ましい。

【0098】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、何らこれらの例に制限されるものではない。実施例ではプレススルーパッケージを簡略化してPTPともいうこととする。各試験項目の試験方法は以下の通りである。

(1) ガラス転移温度

ガラス転移温度は、示差走査熱量計(DSC)法により測定した。

(2) 分子量

分子量は、特に記載しない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリイソブレン換算値として測定した。開環重合反応後の開環重合体について M_n 、 M_w 、 M_w/M_n と、水素添加反応後の多環式重合体について M_n 、 M_w 、 M_w/M_n 、分子量2,000以下の成分の比率(GPCチャートに低分子量成分としてショルダーまたは小さなピークとなって現れることがあり、主ピークとの面積比から重量%に換算した。

(3) 重合転化率

重合転化率は、ガスクロマトグラフィーにより、残留単量体量を測定し、その測定値から算出した。

(4) 水素添加率

水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(5) 曲げ強度と曲げ弾性率(機械強度)

曲げ強度と曲げ弾性率は、熱プレス成形機(テスター産業社製)により200℃で熱プレス成形により作成した試験片(高さ4mm、幅10mm、長さ100mm)を用いて、JIS K7203に従って測定し、機械強度の目安とした。

(6) メルトフローレート

メルトフローレート(MFR)は、JIS K7210に準じて、280℃、荷重1.6kgf/mm²の条件にて測定し、熔融成形性の目安とした。MFRは、成形方法によっても異なるが、適当な値の範囲にあることが好ましく、(7)に示すTダイ法の押出し成形では、30g/10分を越えると流れ性が良すぎて成形しにくく、5g/分未満では流れ性が悪すぎて押出し成形機に負荷がかかりすぎるという不都合が生じる。

(7) Tダイ法による押出し成形性

ペレットをスクリー径65mmの単軸押出機で樹脂温度200℃で、400mm幅のTダイから押出し、85℃のロールで引取り、厚さ300μmのシートを作成した。この際の、押出し成型時に押出機の負荷の状況、異常の有無、シートにボイドやフィッシュアイ等の欠陥、カール、ねじれ、波打ちなどの外形不良がないかどうかを観察した。

(8) シートの水蒸気透過性

上記の(7)のシートの水蒸気透過性をJIS Z0208の条件Bに従い、温度40℃、相対湿度90%の環境下で測定した。

【0099】(実施例1)窒素で置換した2リットルのフラスコに、ジシクロペンタジエン(日本ゼオン株式会社製、[4, 3, 0, 1^{1.1}]デカー3, 7-ジエン純度94.0重量%、メチルジシクロペンタジエン0.7%、合計のジシクロペンタジエン類94.7%、不純物としては、イソプロベニルノルボルネン3.5%、テトラヒドロインデン0.9%、2-プロベニルノルボルネン0.4%、などであった。以下DCPと略す)10g(初期チャージ用単量体)とシクロヘキサン240gを加え、次いで、メタセシス重合活性化剤としてトリエチルアルミニウム0.574mmolとメタセシス重合活性調整剤としてイソブチルアルコール0.574mmol、分子量調整剤として1-ヘキセン2.7mmol、を添加した。ここに、メタセシス重合触媒として六塩化タングステン0.104mmolを添加し、40℃で5分間攪拌した。その後、反応液温度(開環重合反応温度)を40℃に保ちながら逐次添加反応用単量体のDCP90gと、六塩化タングステン0.172mmolを約30分間で連続的に系内に滴下し、滴下終了後、さらに30分間攪拌して重合を終了した。重合転化率は100%であった。結果を表1に示す。

【0100】この重合反応液を1リットルのオートクレーブに移し、シクロヘキサン320gを加えた。これに水素添加触媒として、ケイソウ土担持ニッケル触媒(触

媒1重量部中、ニッケル0.66重量部と微量の酸化ニッケルを含有する。比表面積 $150\sim 225\text{ cm}^2/\text{g}$ を5.0gと、活性アルミナ(表面積 $320\text{ cm}^2/\text{g}$ 、細孔容量 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、水澤化学製、ネオビードD粉末)を5.0g加え、反応器内を水素置換した後、水素で約 $10\text{ kg}/\text{cm}^2$ で昇圧し、攪拌しながら 120°C に昇温した。温度が安定したところで水素圧力を $45\text{ kg}/\text{cm}^2$ に保持し、反応過程で消費される水素を補充しながら10時間反応させた。結果を表2に示す。

【0101】水素添加触媒及び活性アルミナをろ別した後、水素添加反応液を3リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して水素添加物(多環式重合体)を回収した。回収した樹脂を 100°C 、 1 Torr 以下で48時間乾燥させた。以上の開環重合と水素添加反応を繰返し行い、多量に得られた多環式重合体100重量部当たり0.3重量部のテトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンを加え、二軸押出機を用いて 200°C で混練してペレット(成形材料)とした。得られた成形材料の諸物性を表1及び表2に示した。この多環式重合体は、式(1)に示す繰返し構造単位は94%と計算され、 T_g は 98°C であった。得られた成形材料の物性を表3に示すが、押出し成形により得られたシートは、ボイドやフィッシュアイなどの欠陥がなく、カール、ねじれ、波打ち等も観察されなかった。さらに、シートの幅方向の中心部を幅 100 mm 、長さ 100 mm に切りだし、平らな定盤の上において観察したが、反りは最も大きな部分でも 0.2 mm 以下であり、平坦性が非常に優れたものであることが分った。

【0102】(実施例2)分子量調整剤として1-ヘキセン 3.0 mmol 用い、開環重合反応温度を 60°C とした他は実施例1と同様にして、多環式重合体と成形材料を得た。結果を表1～3に示す。得られたシートの平坦性は非常に優れていた。

【0103】(実施例3)分子量調整剤として1-ヘキセン 4.0 mmol 用い、初期チャージ用単量体のDCPを 30 g 、逐次添加反応用単量体のDCP 70 g 、開環重合反応温度を 60°C とした他は実施例1と同様にして、多環式重合体と成形材料を得た。結果を表1～3に示す。得られたシートの平坦性は非常に優れていた。

【0104】(実施例4)分子量調整剤として1-ヘキセン 3.3 mmol 用い、トリエチルアルミニウムの代わりにトリイソブチルアルミニウムを、開環重合反応温度を 60°C とした他は実施例1と同様にして、多環式重合体と成形材料を得た。結果を表1～3に示す。得られたシートの平坦性は非常に優れていた。

【0105】(実施例5)1-ヘキセンの量を 2.3 mmol とした他は、実施例3と同様にして、多環式重合体と成形材料を得た。結果を表1～3に示す。得られたシ

ートの平坦性は非常に優れていた。

【0106】(実施例6)メタセシス重合触媒として六塩化タングステンの代りに五塩化モリブデンを、1-ヘキセンの量を 2.3 mmol とした以外は、実施例1と同様にして、多環式重合体と成形材料を得た。結果を表1～3に示す。得られたシートの平坦性は非常に優れていた。

【0107】(実施例7)トリエチルアルミニウムの量を 1.2 mmol 、イソブチルアルコールの量を 1.2 mmol 、1-ヘキセンの量を 3.3 mmol とした他は、実施例3と同様にして、多環式重合体と成形材料を得た。結果を表1～3に示す。得られたシートの平坦性は非常に優れていた。

【0108】(実施例8)DCPの代りにDCPと8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ノドデカ-3-エン、の85:15の重量比の混合物を用い(初期チャージ用、逐次添加反応用とも)、分子量調整剤として1-ヘキセン 3.6 mmol 用い、開環重合反応温度を 60°C とした他は実施例1と同様にして、多環式重合体と成形材料を得た。得られた成形材料の物性を表2に示す。 T_g は 106°C であった。得られたシートの平坦性は非常に優れていた。

【0109】(実施例9)PTPの作製例

実施例1で得られた成形材料を、樹脂のフィードレートを上げた他はTダイ法による押出し成形性試験と同様の条件で、厚さ $445\text{ }\mu\text{m}$ のシートを得た。シートは、無色透明で、ボイドやフィッシュアイなどの欠陥、カール、ねじれ、波うちなどの外形不良がなく、外観が良好なシートを得た。このシートをクランプテンターを用いて、 130°C の環境下で1.5倍に一軸延伸加工し、厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ のシートを得た。

【0110】得られたシートは無色透明で、ボイドやフィッシュアイなどの欠陥、カール、ねじれ、波うちなどの外形不良はなく、外観は良好であった。透湿度は $0.28\text{ g}/\text{m}^2\cdot 24\text{ 時間}$ であった。

【0111】口部直径 14 mm 、底部直径 12 mm 、深さ 5 mm のポケットが 3 mm 間隔で縦6個横2個配列された下型と下型のポケットとかみ合う底部直径 12 mm 、頂部直径 10 mm 、高さ 4 mm の凸部が 5 mm 間隔で縦6個横2個配列された上型からなる真空金型内に下型と上型を開いた状態で上記のシートを固定し、 140°C で1分間余熱し、下型と上型を閉じると同時にポケット部を減圧して、ポケットを有するシートを作製した。

【0112】このポケットを有するシートは、金型形状をよく転写し、無色透明で、ボイドやフィッシュアイなどの欠陥、カール、ねじれ、波うち、厚さムラなどの外形不良はなく、外観は良好であった。また、ポケット底部の厚さは $190\text{ }\mu\text{m}$ 、ポケット部側面の厚さは $120\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0113】このシートの閉塞用シートとの接着面にボ

リブロビレン系無水マレイン酸グラフト樹脂接着剤（三菱油化株式会社製、モディック M410F）を塗布し、乾燥して厚さ約10 μ mの接着剤層を形成した。各ポケット部に薬品の錠剤の代用として各々シリカゲル0.25gを充填した後、厚さ22 μ mアルミ箔の閉塞用シートを接合し、接着面を100℃に加熱して圧着してPTPを作製した。ポケットを有するシートと閉塞用シートの接着は良好であった。

【0114】このPTPを40℃、90RH%の環境下に5日間保持した後、重量増加量を測定したところ、12.1mgであった。

【0115】（比較例1）開環重合触媒として、四塩化チタンを合計5.68mmol、アルミニウム化合物としてトリイソブチルアルミニウムを11.36mmol、アルコールは使わずに、トリエチルアミンを22.73mmol、1-ヘキセンの量を4.0mmolとし、開環重合反応温度を80℃のシクロヘキサン加熱環流条件下とした他は実施例1と同様にして、開環重合反応を試みた。しかし反応が進むに従ってポリマーが析出し、重合転化率があがらなかったため、重合溶剤をトルエンに代えて改めて反応をやり直し、他は実施例1と同様にして重合反応を行った。重合後の分子量はシクロヘキサン溶剤では測定できないため、トルエンを溶剤として測定した。触媒残査が多く発生し、水素添加反応の妨げとなるため、ケイソウ土を濾材として残査を処理した。実施例1と同様に水素添加反応を行ったが、溶剤も一緒に水素添加されるため、水素吸収量が多かった。実施例1の4倍の時間で水素添加反応を停止した。これ以降の工程は実施例1と同様にして成形材料を得た。結果*

（表1）開環重合反応結果

	重合後分子量			重合転化率 (%)
	Mn ($\times 10^{-4}$)	Mw ($\times 10^{-4}$)	Mw/Mn	
実施例1	1.6	4.5	2.8	100
実施例2	1.5	4.2	2.8	100
実施例3	0.7	2.0	2.9	100
実施例4	1.2	3.7	3.1	100
実施例5	1.5	4.8	3.2	100
実施例6	0.6	2.9	4.8	100
実施例7	0.6	3.5	5.8	100
実施例8	0.7	2.8	4.0	100
比較例1	0.6	1.2	2.0	98
比較例2	0.7	1.6	2.3	100

【0118】

*を表1～3に示す。式（1）の単位の割合は94%と計算され、Tgは、94℃であった。実施例9と同様にシートの押出し成形を試みた。同じ条件では幅100mm、長さ100mmに切りだして定盤上で測定したシートの反りが0.5mm以上あり、厚みムラがやや大きかった。押出し成形温度を最適化め、さらに加工時の樹脂温度を20℃下げてシートを作成したところ、ボイドやフィッシュアイなどの欠陥がなく、カール、ねじれ、波打ち等も観察されず、切りだして平らな定盤の上において測定した反りは最も大きな部分で約0.3mmであった。

【0116】（比較例2）メタセシス重合活性調整剤としてイソブチルアルコール0.574mmolとジイソブチルエーテル0.287mmolを、分子量調整剤として1-ヘキセン5.0mmol用いた他は実施例1と同様にして、多環式重合体と成形材料を得た。得られた成形材料の物性を表2に示す。式（1）の単位の割合は94%と計算され、Tgは、96℃であった。実施例9と同様にシートの押出し成形を試みた。同じ条件では切りだして定盤上で測定したシートの反りが0.5mm以上あり、厚みムラがやや大きかった。押出し成形温度を最適化め、さらに加工時の樹脂温度を20℃下げてシートを作成したところ、ボイドやフィッシュアイなどの欠陥がなく、カール、ねじれ、波打ち等も観察されず、切りだして平らな定盤の上において測定した反りは最も大きな部分で約0.3mmであった。

【0117】

【表1】

【表2】

(表2) 水素添加反応結果

	水添後分子量				水添率 (%)	式(1) の割合(%)
	Mn ($\times 10^{-4}$)	Mw ($\times 10^{-4}$)	Mw/Mn	$\leq 2,000$ 成分(%)		
実施例1	2.3	6.5	2.8	1.0	99.9	94
実施例2	2.2	6.0	2.7	1.1	99.9	94
実施例3	1.1	3.1	2.8	1.9	99.9	94
実施例4	1.6	4.9	3.1	1.3	99.9	94
実施例5	2.3	7.2	3.1	1.1	99.9	94
実施例6	0.8	3.8	4.8	1.9	99.9	94
実施例7	0.8	4.6	5.8	1.7	99.9	94
実施例8	1.0	4.0	4.0	1.5	99.9	80
比較例1	0.8	1.6	2.0	0	99.9	94
比較例2	1.0	2.3	2.3	1.5	99.9	94

【0119】

* * 【表3】

(表3) 物性測定結果

	T _g (°C)	金属 (ppm)	曲げ強度 (Kg/cm ²)	曲げ弾性 率 (Kg/cm ²)	MFR (g/10分)	成型 時の 異常	シートの 平坦性	水蒸気透過 (g/m ² ・24h)
実施例1	98	0.05	814	22,000	8.9	なし	優	0.26
実施例2	97	0.17	815	21,900	10.5	なし	優	0.27
実施例3	97	0.10	810	21,500	28.0	なし	優	0.25
実施例4	98	0.03	815	21,700	11.5	なし	優	0.26
実施例5	98	0.12	822	22,200	8.0	なし	優	0.25
実施例6	97	0.15	811	22,000	24.4	なし	優	0.26
実施例7	98	0.07	815	21,700	15.1	なし	優	0.26
実施例8	106	0.08	820	22,500	21.4	なし	優	0.26
比較例1	94	0.13	600	19,800	45.6	なし	反り小	0.26
比較例2	96	0.18	650	20,100	38.0	なし	反り小	0.25

【0120】

【発明の効果】本発明により多環式重合体とその製造方法が提供される。本発明の多環式重合体を成形材料として用いた場合、薄いフィルムまたはシート状にした時にも、透明な成形品が可能であり、耐衝撃性などの機械強

30 度に優れ、平坦性などの成形性に優れ、水分や水蒸気の透過率が低く、透過耐溶剤性にも優れたものである。従って、押出し成形法等によりフィルムまたはシート状等に加工することにより各種の産業分野で利用可能な優れた成形品が得られる。